

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Narihiko TOGOU et al. **Mail Stop PCT**
Appl. No: : Not Yet Assigned (PCT/JP2004/003844)
I. A. Filed : March 22, 2004
For : EXPANDABLE STYRENE-MODIFIED OLEFIN-BASED RESIN BEADS,
PRE-EXPANDED BEADS AND METHOD FOR PRODUCING
EXPANDED MOLDED ARTICLE

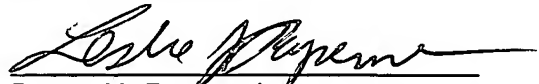
CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents
U.S. Patent and Trademark Office
Customer Service Window, Mail Stop PCT
Randolph Building
401 Dulany Street
Alexandria, VA 22314

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 and 365 based upon Japanese Application No. 2003-101557, filed April 4, 2003. The International Bureau already should have sent a certified copy of the Japanese application to the United States designated office. If the certified copy has not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,
Narihiko TOGOU et al.



Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027

Leslie J. Paperner
Reg. No. 33,329

July 6, 2005
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1950 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

Rec'd PCT/PTO 07 JUL 2005

10/541589
PCT/JP 2004/003844

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

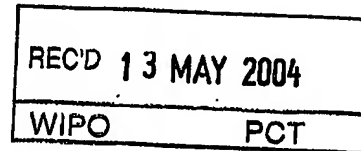
22.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月 4日

出願番号
Application Number: 特願2003-101557
[ST. 10/C]: [J.P. 2003-101557]



出願人
Applicant(s): 積水化成成品工業株式会社

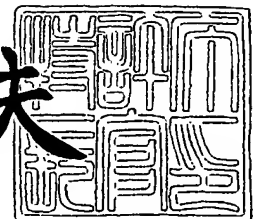
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PSE-11117

【提出日】 平成15年 4月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 9/16
B29B 9/16

【発明の名称】 帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子、予備発泡粒子及び発泡成形体の製造方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡甲西町岩根中央 3 - 1 7 1

【氏名】 都郷 成彦

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県甲賀郡甲西町三雲 9 8 8 - 1 4

【氏名】 佐藤 雅也

【特許出願人】

【識別番号】 000002440

【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065248

【弁理士】

【氏名又は名称】 野河 信太郎

【電話番号】 06-6365-0718

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014203

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716731

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子、予備発泡粒子及び発泡成形体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に易揮発性発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を得た後、該発泡性樹脂粒子 100 重量部に対して界面活性剤 0.1～2.0 重量部を、10～30℃の温度及び 0.05～0.30 MPa の圧力で含浸させることにより帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得ることを特徴とする帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 2】 前記界面活性剤が、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤のいずれかである請求項 1 に記載の帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 3】 前記界面活性剤が、水又はアルコールのいずれかに溶解又は分散されている請求項 1 に記載の帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の方法により得られた発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子をゲージ圧力 0.01～0.10 MPa の水蒸気で加熱することで予備発泡させることにより予備発泡粒子を得ることを特徴とする予備発泡粒子の製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載の方法により得られた予備発泡粒子をゲージ圧力 0.05～0.15 MPa の水蒸気で加熱することで発泡成形させることにより発泡成形体を得ることを特徴とする発泡成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子、予備発泡粒子及び発泡成形体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の発泡成形体は、その優れた耐衝撃性、耐摩耗性、耐油性から自動車部品等の機械部品の通い箱、電気製品の緩衝包装材として広く利用されている。しかしながら、スチレン改質オレフィン系樹脂は、電気絶縁性に優れるがゆえに摩擦によって容易に帯電し、ほこり付着によって発泡成形体の外観を損ねるばかりか内容物に集塵による汚染や静電破壊を引き起こすため、液晶等の電子部品の包装材に使用するには問題があった。この問題を解決するため、樹脂粒子の表面に帯電防止剤を被覆した後、発泡剤を含浸させる方法（特開昭63-125537号公報：特許文献1）、発泡性スチレン系樹脂粒子の表面に特定の帯電防止剤を被覆する方法（特公昭59-35923号公報：特許文献2）、帯電防止剤を成形用予備発泡粒子の表面に被覆させてから成形品を得る方法（特開昭58-176227号公報：特許文献3）、特定の親水性単量体でオレフィン系樹脂を改質し、更に界面活性剤を含有させておく方法（特開平10-147660号公報：特許文献4）があった。

【0003】**【特許文献1】**

特開昭63-125537号公報

【特許文献2】

特公昭59-35923号公報

【特許文献3】

特開昭58-176227号公報

【特許文献4】

特開平10-147660号公報

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、樹脂粒子の表面に帯電防止剤を被覆した後発泡剤を含浸させる方法では、含浸時の分散系が不安定となり、粒子同士の結合が起こりやすいといった問題がある。

発泡性スチレン系樹脂粒子の表面に特定の帯電防止剤を被覆する方法では、帯

電防止性能を発揮させるための帯電防止剤の添加量が多く、発泡終了時に排出された予備発泡粒子の流動性が悪化し、成形時の金型内部への充填が不十分となるといった問題がある。

【0005】

帯電防止剤を成形用予備発泡粒子の表面に被覆させてから成形品を得る方法では、成形メーカーでの工程が増加してしまう問題がある。

特定の親水性単量体でオレフィン系樹脂を改質し、更に界面活性剤を含有させておく方法では、帯電防止性に優れ、しかも割れ、欠け、水洗によっても直ぐに帯電防止効果を発現する発泡成形体を得られるが、親水性単量体の重合効率が悪く、またその単量体が高価であるため、コストが上昇するという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の発明者等は、これらの問題を解決するために研究を重ねた結果、スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に易揮発性発泡剤を含浸させた後に界面活性剤を圧入し、加圧下で混合することによって、帯電防止性に優れた発泡性樹脂粒子が得られることを見出し、本発明に至った。

かくして本発明によれば、スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に易揮発性発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を得た後、該発泡性樹脂粒子100重量部に対して界面活性剤0.1～2.0重量部を、10～30℃の温度及び0.05～0.30MPaの圧力下で含浸させることにより帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得ることを特徴とする帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法が提供される。

【0007】

更に、本発明によれば、上記方法により得られた発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子をゲージ圧力0.01～0.10MPaの水蒸気で加熱することにより予備発泡させることにより予備発泡粒子を得ることを特徴とする予備発泡粒子の製造方法が提供される。

また、本発明によれば、上記方法により得られた予備発泡粒子をゲージ圧力0.05～0.15MPaの水蒸気で加熱することにより発

泡成形体を得ることを特徴とする発泡成形体の製造方法が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は、易揮発性発泡剤が含浸された発泡性樹脂粒子を加圧下で界面活性剤と混合することを特徴の一つとしている。この工程により発泡性樹脂粒子表面付近に界面活性剤を高濃度で存在させることができるので、優れた帯電防止効果を発泡性樹脂粒子に付与することができる。更に、混合時の発泡性樹脂粒子同士の衝突で界面活性剤が強固に付着し、一部樹脂内部に界面活性剤を浸透させることができるため、水洗しても帯電防止効果を維持できる。また、成形しても成形体内部に界面活性剤が存在するので、成形体の断面も帯電防止効果を発揮することができる。なお、本明細書において、発泡性樹脂粒子、予備発泡粒子及び成形体が、 $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下の表面固有抵抗値（帯電防止レベル）を有している場合を帯電防止性があると判断する。

【0009】

なお、界面活性剤と発泡性樹脂粒子を混合した後に、易揮発性発泡剤を含浸させると、界面活性剤が発泡性樹脂粒子内部に吸収され表面に存在する量が少なくなり、上記帯電防止レベルを実現するために、発泡性樹脂粒子100重量部に対し3重量部を超える界面活性剤が必要となる。このように多量の界面活性剤を使用すると、発泡性樹脂粒子の取出し時に、界面活性剤が泡立つため、発泡樹脂粒子がべとつき、取り出すことが困難となり、成形性に悪影響を与える場合がある。そのため、生産上支障をきたす場合がある。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0010】

本発明に使用するスチレン改質オレフィン系樹脂粒子とは、オレフィン系樹脂をスチレン系樹脂で改質した樹脂粒子を意味する。ここで、改質とは、オレフィン系樹脂粒子に単にスチレン系モノマーを含浸させて重合させること、オレフィン系樹脂粒子にスチレン系モノマーを含浸させてグラフト重合させること、及びその両方の場合を意味する。

【0011】

スチレン系樹脂は、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン等のモノマー由来の樹脂が挙げられる。

オレフィン系樹脂は、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体等のエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂、及びこれら重合体を架橋させたものが挙げられる。これらオレフィン系樹脂の内、ポリエチレン系樹脂が好ましい。

また、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の樹脂を併用してもよい。

【0012】

スチレン系樹脂の量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して25～500重量部の割合であることが好ましく、より好ましくは100～400重量部である。25重量部未満では、スチレン系樹脂成分の剛性が良好であるという特性が発現し難い。また、揮発性発泡剤の保持性が極端に悪くなるため、低密度化が困難であり、発泡成形性にも乏しくなるので好ましくない。また、500重量部を超える場合、ポリオレフィン系樹脂成分の弾性が高く、耐油性、耐衝撃性が良好であるという特性が発現し難いので好ましくない。更に、ポリオレフィン系樹脂成分の内部にスチレンが十分に吸収されず単独で重合するため、多量の粉末を発生する場合があるので好ましくない。

【0013】

スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子は、例えば、特公昭51-46138号公報、特公昭59-3487号公報、特公昭63-28443号公報に記載されているように、ポリオレフィン系樹脂粒子が分散保持された水性媒体中にスチレン系モノマーを加えて重合させることで得られる。

以下、より具体的に説明する。

【0014】

まず、ポリオレフィン系樹脂粒子の形状は、特に限定されないが、金型への重点性を考慮すると円筒状ないしは略球状であることが好ましい。ポリオレフィン系樹脂粒子の平均粒子径は0.2～1.5mmであることが好ましい。平均粒子

径が0.2mm未満の場合、発泡剤の保持性が低くなり、低密度化が困難となるため好ましくない。1.5mmを超える場合、充填性が悪くなるだけでなく成形体の薄肉化も困難となるため好ましくない。

【0015】

水性懸濁液を構成する水性媒体としては、水、水と水溶性溶媒（例えば、低級アルコール）との混合媒体が挙げられる。

ポリオレフィン系樹脂粒子を分散保持するために分散剤を使用することができる。分散剤としては、特に限定されず、公知のものをいずれも使用することができる。具体的には、リン酸カルシウム、ピロリン酸マグネシウム、酸化マグネシウム等の難溶性無機物等が挙げられる。

【0016】

スチレン系モノマーの重合には通常重合開始剤が使用される。重合開始剤としては一般にスチレン系モノマーの懸濁重合開始剤として用いられているものを使用できる。たとえば、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート等の有機過酸化物である。これらの開始剤は単独もしくは2種以上を併用してもよい。

【0017】

重合開始剤量は、スチレン系モノマー100重量部に対して、0.1～0.9重量部が好ましい。0.1重量部未満ではスチレン系モノマーの重合が不十分となり易く、ポリオレフィン系樹脂粒子中にスチレン系モノマーが多く残存するため成形時の収縮が起こり易くなり好ましくない。0.9重量部を超える重合開始剤の使用は、スチレン系樹脂の分子量を低くする。良好な物性を得るためにはスチレン分の分子量は20万～40万程度が好ましいが、0.9重量部を超える量ではこれを下回るものしか得られない。

【0018】

次に、ポリオレフィン系樹脂粒子を懸濁した水性媒体中に、重合開始剤を溶解

せしめたスチレン系モノマーを徐々に添加し、80～100℃で、3～5時間重合を行う。なお、重合後に130～140℃に昇温し、1～3時間保持することで、残存するスチレン系モノマーが低減し、発泡成形品の収縮が抑えられるのでより好ましい。

最後に、重合中もしくは重合終了後のスチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子に易揮発性発泡剤を含浸することで、発泡性樹脂粒子を得ることができる。

【0019】

易揮発性発泡剤としては、例えばプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ヘキサン等の炭化水素、HFC-142b、HFC-134a、HFC-123等のフッ化炭化水素等を単独もしくは2種以上混合して用いることができる。発泡剤の使用量は、目的とする成形体の発泡倍数によって決定されるが、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して、10～30重量部であることが好ましい。

【0020】

更に、発泡性スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子の発泡及び成形を容易に行なうために、トルエン、シクロヘキサン、エチルベンゼン等の発泡助剤を使用してもよい。発泡助剤は、スチレン改質ポリオレフィン系樹脂粒子100重量部に対して、2重量部以下であることが好ましい。

上記のようにして得られた発泡性樹脂粒子を界面活性剤と加圧下で混合することで、本発明の帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得ることができる。

【0021】

本発明に使用できる界面活性剤としては、帯電防止性を発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に付与することができる限り特に限定されない。界面活性剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミン、ポリアルキレングリコール誘導体等の非イオン系界面活性剤、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルホスフェート等のアニオン系界面活性剤、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、

アルキルベタイン、アルキルイミダゾリウムベタイン等の両性界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独もしくは2種以上を併用してもよい。なお、上記界面活性剤の例示において、アルキルとは炭素数10～18のアルキルが好ましく、脂肪酸とは炭素数10～18の脂肪酸が好ましい。

【0022】

上記界面活性剤の内、常温（約25℃）で液体のものが好ましい。そのような界面活性剤として、ポリオキシエチレンラウリルアミン、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩、ラウリルベタインが挙げられる。

【0023】

界面活性剤の添加量は、発泡樹脂粒子100重量部に対して、0.1～2.0重量部であり、好ましくは0.5～1.5重量部である。0.1重量部未満の場合、発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子、予備発泡粒子及び発泡成形体に所望の帯電防止性を付与できないので好ましくない。また、2.0重量部を超えると発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子及び予備発泡粒子がべとつくため取り扱いが困難となるため好ましくない。更に、予備発泡粒子の成形金型への充填が困難であり、また得られる発泡成形体がべとつき、かえって埃が付着し易くなるので好ましくない。

【0024】

なお、界面活性剤は、水又は有機溶剤（例えば、アルコール）に予め溶解させたり、界面活性剤含浸用容器内に水又は有機溶剤を予め入れておき、その水又は有機溶媒に界面活性剤を溶解したりしてもよい。このように水又は有機溶剤に溶解した界面活性剤を使用することで、短時間で発泡性樹脂粒子表面に界面活性剤を均一に付着させることができる。

【0025】

界面活性剤の含浸は加圧下で行われる。具体的には、含浸温度10～30℃で、含浸圧力0.05～0.30MPaの条件下で含浸を行なう。含浸温度が10℃未満で含浸圧力が0.05MPa未満であると、界面活性剤の樹脂表面への浸透が悪く、発泡成形体断面で十分な帯電防止性が得られない。また、含浸温度が

30℃を超えて含浸圧力が0.30MPaを超えると、界面活性剤の樹脂中への浸透が速く、少量の帯電防止剤では発泡成形体表面の十分な帯電防止性が得られない。より好ましい含浸温度は、15～25℃であり、含浸圧力は0.10～0.25MPaである。

なお、発泡性樹脂粒子と界面活性剤の混合に使用できる装置は、特に限定されず、例えば、密閉型回転式混合機が挙げられる。

【0026】

上記のようにして得られた本発明の帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子は、公知の方法（例えば、ゲージ圧力0.01～0.10MPaの水蒸気で加熱）で所定の密度に予備発泡させることで予備発泡粒子とすることができる。

【0027】

更に、予備発泡粒子を金型内に充填し、再度加熱して予備発泡粒同士を熱融着させることで、発泡成形体を得ることができる。加熱用の媒体はゲージ圧力0.05～0.15MPaの水蒸気が好適に使用される。発泡成形体の密度は20～200kg/m³が好ましい。20kg/m³より低密度にすると十分な強度が得られず、200kg/m³より高密度では軽量化ができないため好ましくない。

本発明の発泡成形体は、種々の用途に使用できるが、特に自動車部品等の機械部品の通い箱、電気製品の緩衝包装材等に好適に使用できる。

【0028】

【実施例】

以下実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

（嵩倍数の測定）

発泡粒子の嵩倍数は、JIS K 6767に準拠して以下の式により求めた。

$$A(\text{倍}) = (V/W) \times \rho$$

A：嵩倍数

V：発泡粒子の嵩体積（cm³）

W: 発泡粒子の重量 (g)

ρ : ポリオレフィン系樹脂の密度 (g/cm³)

【0029】

(表面固有抵抗値の測定)

発泡成形体を温度 20℃、湿度 65% の恒温恒湿室内に 3 日以上放置し、発泡成形体表面 (a) と発泡成形体断面 (b) の表面固有抵抗値を測定する。更に、発泡成形体表面を純水にて直径 1 cm の蛇口より毎秒 100 ml の水量で 1 分間水洗し、その後、発泡成形体表面の付着水分をタオルペーパーで除去した後、温度 20℃、湿度 65% の恒温恒湿室内に 3 日以上放置し、水洗した発泡成形体表面 (c) の表面固有抵抗値を測定する。表面固有抵抗値の測定には、東亜電波工業社製超絶縁計 SM-10E を用い、JIS K 6911 に準じて測定する。なお、(a)、(b) 及び (c) とともに、表面固有抵抗値が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下であれば、その発泡成形体は帯電防止性を有すると判断する。

【0030】

実施例 1

内容積 50 リットルの耐圧で密閉可能な図 1 に示す V 型ブレンダー 1 にスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子 (積水化成品工業社製 POOP-E) 15 kg を加え、密閉し攪拌した。次に、V 型ブレンダー 1 に接続された耐圧容器 2 にボタン 2 kg を秤量し、窒素加圧にて圧入した。そして、V 型ブレンダー内温度を 70℃ に 4 時間維持した後、15℃ まで冷却した。その後、脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩 (50% 水溶液、第一工業製薬社製 カチオーゲン ESL) 150 g を耐圧容器 2 に入れ、窒素加圧にて V 型ブレンダー 1 に圧入した。次に、V 型ブレンダー内温度を 15℃、内圧を 0.17 MPa の条件下で 30 分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

なお、図 1 中、3 は発泡剤保持容器、4 は界面活性剤投入口、5 は温度計、6 は圧力計、7 は圧抜きバルブ、8 は粒子投入取出口、9 は温水又は冷水入口、10 は温水又は冷水出口、11 は V 型ブレンダーの攪拌子の回転方向を意味する。

【0031】

得られた発泡樹脂粒子を直ちにバッチ式発泡機に入れ、ゲージ圧力 0.03 M

P a の水蒸気にて嵩倍数 20 倍に予備発泡させて予備発泡粒子とし、その後室温で 24 時間保存した。

そして、この予備発泡粒子を $400 \times 300 \times 100$ mm の成形機の金型内に充填し、ゲージ圧力 0.08 MPa の水蒸気を 60 秒間注入して加熱発泡させた。その後 5 分間冷却してから発泡成形体を取り出した。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

【0032】

実施例 2

脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩を 225 g としたこと以外は実施例 1 と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

【0033】

実施例 3

脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩を 450 g としたこと以外は実施例 1 と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

【0034】

実施例 4

脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩の代わりにポリオキシエチレンラウリルアミン（日本油脂社製エレガン S-100）を 150 g 使用したこと以外は実施例 1 と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

【0035】

実施例 5

脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩の代わりにアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ（50% 水溶液、花王社製ネオペレックス F-25）を 300 g 使用したこと以外は実施例 1 と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

【0036】

実施例 6

脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩の代わりにラウリルベタイン（花王社製アンヒトール20BS）を150g使用したこと以外は実施例1と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

【0037】

比較例 1

実施例1と同じ内容積50リットルの耐圧で密閉可能なV型ブレンダー1にスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（積水化成品工業社製POOP-E）15kg、脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩（50%水溶液、第一工業製薬社製カチオーゲンESL）450gを加え、密閉し攪拌しながら、ボタン2kgを圧入した。次に、V型ブレンダー内温度を70℃に4時間維持した後、15℃まで冷却し、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例1と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

【0038】

比較例 2

脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩を24gとしたこと以外は実施例1と同様に発泡成形体を得た。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表1に示す。

【0039】

比較例 3

脂肪族アルキル第4級アンモニウム塩を900gとしたこと以外は実施例1と同様に発泡性樹脂粒子を得た。しかしながら、V型ブレンダーから発泡性樹脂粒子を取り出す際の泡立ちがひどく、それから得られる予備発泡粒子の流動性が悪いため成形金型への充填が悪くなり、良好な発泡成形体を得ることができなかった。界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件を表1に示す。

【0040】

比較例 4

実施例 1 と同じ内容積 50 リットルの耐圧で密閉可能な V 型ブレンダー 1 にスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（積水化成工業社製 P O O P - E）15 kg を加え、密閉し攪拌した。次に、V 型ブレンダー 1 に接続された耐圧容器 2 にブタン 2 kg を秤量し、窒素加圧にて圧入した。そして、V 型ブレンダー内温度を 70℃ に 4 時間維持した後、35℃ まで冷却した。その後、脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩（50% 水溶液、第一工業製薬社製 カチオーゲン E S L）150 g を耐圧容器に入れ、窒素加圧にて V 型ブレンダー 1 に圧入した。次に、V 型ブレンダー内温度を 30℃、内圧を 0.35 MPa の条件下で 30 分攪拌を行った後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例 1 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

【0041】

比較例 5

実施例 1 と同じ内容積 50 リットルの耐圧で密閉可能な V 型ブレンダー 1 にスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（積水化成工業社製 P O O P - E）15 kg を加え、密閉し攪拌した。次に、V 型ブレンダーに接続された耐圧容器 2 にブタン 2 kg を秤量し、窒素加圧にて圧入した。そして、V 型ブレンダー内温度を 70℃ に 4 時間維持した後、35℃ まで冷却した。その後、圧抜きバルブ 7 を開き、内圧を 0 MPa（大気圧）とした。そして、圧抜きバルブ 7 を開いたまま、脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩（50% 水溶液、第一工業製薬社製 カチオーゲン E S L）150 g を V 型ブレンダー 1 に入れた。次に、V 型ブレンダー内温度を 35℃、内圧を 0 MPa の条件下で 30 分攪拌を行った後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例 1 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

【0042】

比較例 6

実施例 1 と同じ内容積 50 リットルの耐圧で密閉可能な V 型ブレンダー 1 にスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（積水化成品工業社製 P O O P - E）15 kg を加え、密閉し攪拌した。次に、V 型ブレンダー 1 に接続された耐圧容器 2 にブタン 2 kg を秤量し、窒素加圧にて圧入した。そして、V 型ブレンダー内温度を 70℃ に 4 時間維持した後、15℃ まで冷却した。その後、圧抜きバルブ 7 を開き、内圧を 0 MP a（大気圧）とした。そして、圧抜きバルブ 7 を開いたまま、脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩（50% 水溶液、第一工業製薬社製カチオーゲン E S L）150 g を V 型ブレンダー 1 に入れた。次に、V 型ブレンダー内温度を 15℃、内圧を 0 MP a の条件下で 30 分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例 1 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

【0043】

比較例 7

実施例 1 と同じ内容積 50 リットルの耐圧で密閉可能な V 型ブレンダー 1 にスチレン改質ポリエチレン系樹脂粒子（積水化成品工業社製 P O O P - E）15 kg を加え、密閉し攪拌した。次に、V 型ブレンダー 1 に接続された耐圧容器 2 にブタン 2 kg を秤量し、窒素加圧にて圧入した。そして、V 型ブレンダー内温度を 70℃ に 4 時間維持した後、5℃ まで冷却した。その後、脂肪族アルキル第 4 級アンモニウム塩（50% 水溶液、第一工業製薬社製カチオーゲン E S L）150 g を耐圧容器に入れ、窒素加圧にて V 型ブレンダー 1 に圧入した。次に、V 型ブレンダー内温度を 15℃、内圧を 0.06 MP a の条件下で 30 分攪拌を行なった後、発泡性樹脂粒子を取り出した。

次に、実施例 1 と同様にして予備発泡粒子及び発泡成形体を得た。

界面活性剤の種類、量、添加時期及び混合条件、発泡成形体の表面固有抵抗値を表 1 に示す。

【0044】

【表 1】

| | 界面活性剤 | | | | 表面固有抵抗値 (Ω) | | |
|-------|------------------|------------|------|-------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| | 種類 | 量 (重量部) | 添加時期 | 混合条件 | 表面 (a) | 断面 (b) | 水洗した表面 (c) |
| 実施例 1 | 脂肪族アルキル4級アモニウム塩 | 0.5 | 含浸後 | 15°C0.17MPa | 2×10^{11} | 5×10^{11} | 5×10^{11} |
| 実施例 2 | " | 0.75 | 含浸後 | 15°C0.17MPa | 1×10^{10} | 1×10^{10} | 1×10^{11} |
| 実施例 3 | " | 1.5 | 含浸後 | 15°C0.17MPa | 1×10^{10} | 1×10^{10} | 1×10^{11} |
| 実施例 4 | ポリオキシエチレンテトラリン | 1.0 | 含浸後 | 15°C0.17MPa | 1×10^{11} | 3×10^{11} | 4×10^{11} |
| 実施例 5 | アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ | 1.0 | 含浸後 | 15°C0.17MPa | 1×10^{11} | 1×10^{11} | 5×10^{11} |
| 実施例 6 | テカルベタン | 1.0 | 含浸後 | 15°C0.17MPa | 2×10^{11} | 4×10^{11} | 6×10^{11} |
| 比較例 1 | 脂肪族アルキル4級アモニウム塩 | 1.5 | 含浸前 | — | 1×10^{13} | 1×10^{13} | 1×10^{13} |
| 比較例 2 | " | 0.08 | 含浸後 | 15°C0.17MPa | 3×10^{12} | 1×10^{13} | 3×10^{13} |
| 比較例 3 | " | 3.0 | 含浸後 | 15°C0.17MPa | * | | |
| 比較例 4 | " | 0.5 | 含浸後 | 30°C0.35MPa | 1×10^{13} | 1×10^{11} | 3×10^{13} |
| 比較例 5 | " | 0.5 | 含浸後 | 35°C0MPa | 1×10^{12} | 1×10^{11} | 1×10^{14} |
| 比較例 6 | " | 0.5 | 含浸後 | 15°C0MPa | 1×10^{10} | 1×10^{14} | 1×10^{14} |
| 比較例 7 | " | 0.5 | 含浸後 | 5°C0.06MPa | 1×10^{10} | 1×10^{14} | 1×10^{15} |

* 反応器からの抜き出し時の泡立ちがひどい。予備発泡粒子の流動性が悪く、充填不良のため成形不可。

【0045】

実施例 1 と比較例 4 ～ 7 から、本発明の範囲の温度及び圧力条件下で界面活性剤を発泡性樹脂粒子に含浸させることで、優れた表面固有抵抗値の発泡成形体を得ることができる。

実施例 3 と比較例 1 から、発泡剤の含浸後に、界面活性剤を含浸させることで、優れた表面固有抵抗値の発泡成形体を得ることができる。

実施例 1 ～ 6 と比較例 2 及び 3 から、界面活性剤の使用量を本発明の範囲内とすることで、優れた表面固有抵抗値の発泡成形体を得ることができる。

【0046】

【発明の効果】

スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に易揮発性発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を得た後、該発泡性樹脂粒子に特定の条件下で界面活性剤を含浸させることにより、高価な親水性単量体を共重合させた樹脂粒子を使用しなくても、帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得ることができる。本発明の方法は、容易な生産方法であり、経済的である。

また、上記発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子から得られる発泡成形体は、その表面だけでなく、内部にも界面活性剤が含まれているので、割れ、欠け、水洗いしても帯電防止性を有している。そのため、液晶等の電子部品の包装材料に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例及び比較例の発泡性樹脂粒子の製造用装置の概略図である。

【符号の説明】

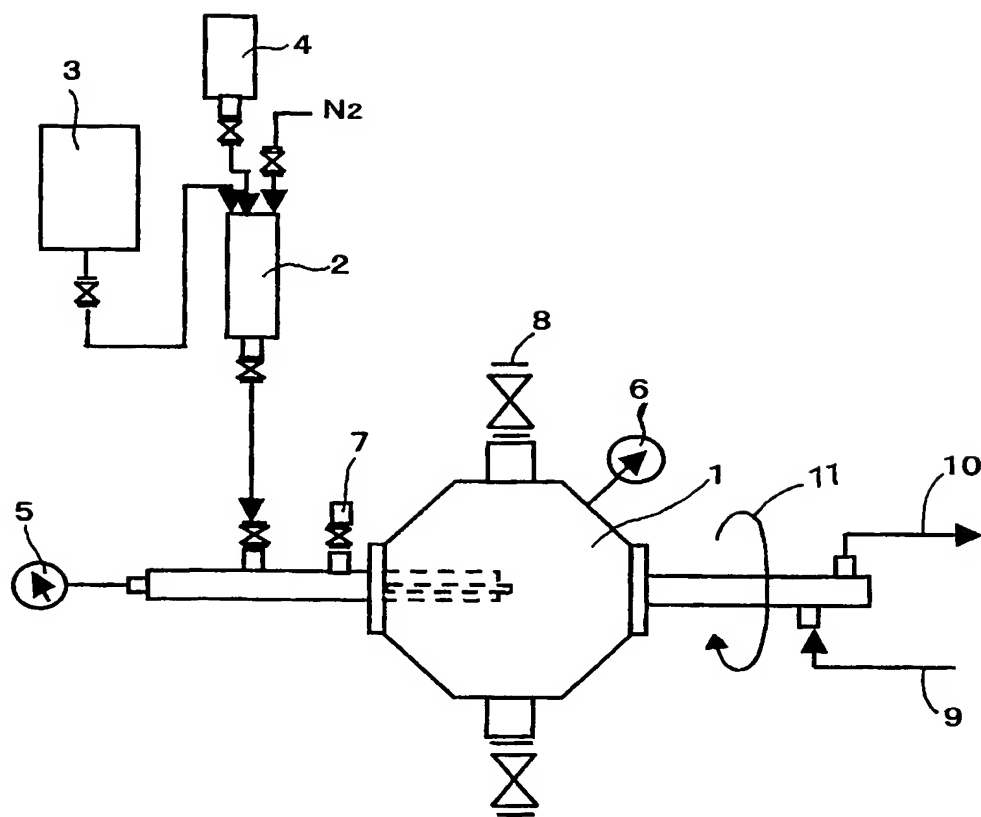
- 1 V型ブレンダー
- 2 耐圧容器
- 3 発泡剤保持容器
- 4 界面活性剤投入口
- 5 温度計
- 6 圧力計
- 7 圧抜きバルブ

- 8 粒子投入取出口
- 9 温水又は冷水入口
- 1 0 温水又は冷水出口
- 1 1 V型ブレンダーの攪拌子の回転方向

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電防止性に優れた発泡性樹脂粒子を提供することを課題とする。

【解決手段】 スチレン改質オレフィン系樹脂粒子に易揮発性発泡剤を含浸させて発泡性樹脂粒子を得た後、該発泡性樹脂粒子100重量部に対して界面活性剤0.1～2.0重量部を、10～30℃の温度及び0.05～0.30の圧力下で含浸させることにより帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子を得ることを特徴とする帯電防止性を有する発泡性スチレン改質オレフィン系樹脂粒子の製造方法により上記課題を解決する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 4 4 0]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 5 年 8 月 1 0 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号 |
| 氏 名 | 積水化成品工業株式会社 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.